

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特願2004-30928

(P2004-30928A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷H01M 8/02
H01M 8/10

F 1

HO1M 8/02
HO1M 8/10

テーマコード(参考)

5 H026

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-176490 (P2002-176490)
(22) 出願日 平成14年6月17日 (2002.6.17)

(71) 出願人 500050413
 ダイムラー・クライスラー アーゲー
 DaimlerChrysler AG
 ドイツ国 シュトゥットガルト エップレ
 シュトラーセ 225
 Epplestrasse 225 Stuttgart Germany
 (74) 代理人 100090583
 弁理士 田中 潤
 (74) 代理人 100098110
 弁理士 村山 みどり
 (72) 発明者 野上 正行
 愛知県瀬戸市矢形町92番地の10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロトン伝導性薄膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】小型燃料電池の電解質として好適なプロトン伝導性薄膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性薄膜は少なくともケイ素を含み、3次元的に規則性をもって配向した複数の細孔を有し、細孔径が5nmより小さく、膜厚が100～1000nmの範囲にある。この薄膜の製造は、少なくともケイ素を含む薄膜作製用溶液を調整し、この溶液に界面活性剤を加え、この溶液を基板上に膜状に付着させ、この膜を300～800°Cで加熱し界面活性剤を除去するとともにガラス転移させることにより行う。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともケイ素を含むプロトン伝導性薄膜であって、3次元的に規則性をもって配向した複数の細孔を有し、細孔径が5nmより小さく、膜厚が100～10000nmの範囲にあることを特徴とするプロトン伝導性薄膜。

【請求項 2】

リンを含むことを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導性薄膜。

【請求項 3】

SiO_2 を含むことを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導性薄膜。

10

【請求項 4】

P_2O_5 を含むことを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導性薄膜。

【請求項 5】

ZrO_2 および TiO_2 の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項3または4記載のプロトン伝導性薄膜。

11

【請求項 6】

細孔径が3nmより小さいことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のプロトン伝導性薄膜。

【請求項 7】

少なくともケイ素を含む薄膜作製用溶液を調整し、この溶液に界面活性剤を加え、この溶液を基板上に膜状に付着させ、この膜を300～800°Cで加熱し界面活性剤を除去するとともにガラス転移させることを特徴とするプロトン伝導性薄膜の製造方法。

20

【請求項 8】

薄膜作製用溶液が、リンを含むことを特徴とする請求項7記載のプロトン伝導性薄膜の製造方法。

【請求項 9】

界面活性剤が、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ であることを特徴とする請求項7または8記載のプロトン伝導性薄膜の製造方法。

21

【請求項 10】

界面活性剤が、 $\text{H}_3\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{70}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項7または8記載のプロトン伝導性薄膜の製造方法。

22

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池の電解質として用いることができるプロトン伝導性薄膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池には、高いプロトン伝導度を有する固体電解質が用いられる。現在室温から80°C付近の温度域で作動する電解質としてパーカルオロスルホン酸（例えば商品名、ナフィオン）などの高分子膜が使用されている。また、これに類似する膜も多く開発されている。しかし、高分子膜であるということから、燃料電池として効率の高い、100°C以上では利用できないという基本的な欠陥がある。

23

【0003】

そのような欠陥を改善するための提案も多くなされている。例えば、上記パーカルオロスルホン酸の側鎖構造を耐熱性に優れた基で修飾する方法や、パーカルオロスルホン酸と無機化合物との混合体にする方法などがそれである。これらの方法によれば、高分子膜は、100°Cかそれよりは少し高い温度で高プロトン伝導性を示すと言われている。しかし、この場合の高分子膜は、高プロトン伝導性に長時間の安定性がないという問題がある。

【0004】

24

一方、燃料電池の電解質として、シリカ系プロトン伝導性ガラスが提案されている。例えば、特開2000-272932公報および特開2001-143723公報には、室温から200°C程度の温度範囲で高いプロトン伝導度を有する非晶質シリカ成形体が開示されている。これらは、ガラスの厚さが0.1mmより厚いもので、バルク体と呼ばれるものである。このようなバルク体を電解質に用いた燃料電池は、例えば家庭用据置き型などの発電機として応用可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述の非晶質シリカ成形体はバルク体であるため小型の燃料電池の電解質としては適していない。携帯用または車両用などに適した、室温から200°C程度の温度範囲で高いプロトン伝導度を有する燃料電池の電解質が求められている。10

従って本発明の目的は、小型燃料電池の電解質として好適なプロトン伝導性薄膜およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、少なくともケイ素を含むプロトン伝導性薄膜であって、3次元的に規則性をもって配向した複数の細孔を有し、細孔径が5nmより小さく、膜厚が100~1000nmの範囲にあるプロトン伝導性薄膜により、達成される。この薄膜は、リンを含むことができる。また、この薄膜は、SiO₂を含むことができ、さらにP₂O₅を含むことができ、さらにZrO₂およびTiO₂の少なくとも1つを含むことができる。また、細孔径は、3nmより小さいものとすることもできる。20

【0007】

また、本発明に係るプロトン伝導性薄膜の製造方法は、少なくともケイ素を含む薄膜作製用溶液を調整し、この溶液に界面活性剤を加え、この溶液を基板上に膜状に付着させ、この膜を300~800°Cで加熱し界面活性剤を除去するとともにガラス転移させるものである。ここで、薄膜作製用溶液はリンを含むことができる。また、界面活性剤は、C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OHを用いることができる。C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OHは、セチルアルコール(C₁₆H₃₃OH)とオキシラン(エトキシド、EO)の反応生成物である。これは「C₁₆EO₁₀」と略される。界面活性剤はまた、H₃C(OCH₂CH₂)₁₀6(OCH₂CH₂CH₂)₇0(OCH₂CH₂)₁₀6CH₃またはHO(OCH₂CH₂)₁₀6(OCH₂CH₂CH₂)₇0(OCH₂CH₂)₁₀6OHを用いることができる。30

このように構成することにより、小型の燃料電池の電解質として好適なプロトン伝導性薄膜およびその製造方法を得ることができる。以下、本発明を実施例を示しながら詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の主眼点は、シリカと界面活性剤との界面的自己集合技術を使用した、薄膜中の細孔構造を制御することにある。この自己集合法により、臨界ミセル濃度を超える固体・液体および液体・蒸気界面でメソ多孔質のシリカ薄膜を成長させることができる。多数の報告に、触媒作用、センサー、および分離に使用することができる、界面活性剤をテンプレートとするメソ多孔質のシリカ膜の形成について記載されている。プロトン伝導性ガラスの高い導電性は、細孔内面に吸収された分子状の水の共存下で、プロトンが高速に移動することによって得られるため、細孔の表面積が大きく、規則的に配列された、界面活性剤をテンプレートとするメソ多孔質のシリカ薄膜が、プロトン伝導性薄膜として適する。40

【0009】

界面活性剤を重合シリカゾルに、二段階法を用いて添加し、前駆物質の溶液を調製した。構造配向剤として用いた界面活性剤は、カチオン性セチルトリメチルアンモニウムプロマイド(CTAB: c_et_y₁t_rimeth_y₁ammoniumbromide) (CH₃(CH₂)₁₅N⁺(CH₃)₃Br)と、非イオン性C₁₆EO₁₀(C₁₆H₃

$\text{}_3 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ ）である。最初に、テトラエトキシシラン（TEOS）、プロパノール、水、およびHClをモル比 $1:3.8:1:8 \times 10^{-5}$ で、1時間、60°Cで混合した。追加の水とHClを添加した後、ゾルをさらに1時間70°Cで攪拌した。別に、界面活性剤をプロパノールに溶解して界面活性剤溶液を調製し、先に調製したゾルに攪拌しながら徐々に添加した。その後、ゾルをさらに1時間室温で攪拌した。得られた反応物質のモル比は、TEOS：プロパノール： H_2O ：HCl：界面活性剤 = 1 : 1.4 : 5 : 0.004 : 0.10であった。基板としてITOガラス板を用いた。基板は、中性洗剤で脱脂し、蒸留水で超音波洗浄を行い、アセトンですすいでから堆積を行った。ゲル薄膜の堆積は、基板をゾルに浸漬し、毎分25cmの一定速度で引き上げた後、空気中400°Cで8時間加熱して界面活性剤を除去し、ガラス転移させた。厚さ～0.5μmの、透明な亀裂のない薄膜が得られた。

[0 0 1 0]

図1に、2種類の異なる界面活性剤を用いて形成したシリカ薄膜を加熱したもののX線回折(XRD)パターンを示す。テンプレートとして $C_{16}EO_{10}$ を使用して形成した薄膜は、 $2\theta = 1.5 \sim 2.5^\circ$ の低角度で3つの強いピークがみられ、上位の3次元立体($Pm\bar{3}n$)メソ構造の(200)、(210)、および(211)反射として表示することができる。(200)反射のd値4.75から、単位電池の寸法は $a = 9.5\text{ nm}$ と推定される。一方、CTABを用いて形成した薄膜のXRDパターンでは、1つの明確に解像されたピークが、 2.98 nm のdスペーシングに対応する 3° 付近にみられる。このXRDパターンは、二次元六角形メソ多孔質構造と一致し、このピークは(100)反射として表示され、細孔のチャンネルが基板の表面に平行に配向していることを示す。

[0 0 1 1]

多孔質の薄膜を大気に暴露すると、水を吸収する。前報告で、水酸基と水の分子の両方を含有する多孔質シリカガラスの伝導性について述べた。プロトンの伝導は、細孔表面にある水酸基結合からのプロトンの解離と、水酸基と水の分子との間での、プロトンのホッピングによって促進される。伝導性は、吸収された水の含有量が増大するにつれて増大する。この場合、今回の研究で作製した薄膜の伝導性は、類似した湿度依存性を示すはずである。しかし、結果は 50 °C で測定した伝導性を相対湿度の関数としてプロットした図 2 に示すように、全く予期しないものであった。CTAB を用いて形成したサンプルは伝導度が $2.5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ と低く、相対湿度に無関係であった。図 1 のパターン (b) に示すように、CTAB を用いて形成したシリカ薄膜は基板表面に平行なチャンネルを有する細孔構造であり、細孔に水を吸収しても電極間をプロトンが移動する通路ができず、伝導性が低くなる。反対に、 $C_{16}EO_10$ を使用して形成した薄膜は、相対湿度 40 ~ 90 % の範囲で、大きい変動を示し、湿度の増大に対してほぼ直線的に増大する。90 % RH での伝導性 $\sim 1.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ は、多孔質シリカガラスの伝導性に匹敵する。 $C_{16}EO_10$ を使用して形成した薄膜は、3 次元の網目状に接続された細孔構造を有する。大気からの水の分子はアクセス可能な細孔チャンネルを通って薄膜に入り、プロトンを移動させる通路として作用する。このように、シリカ薄膜の伝導性は、含水量の増大にしたがって増大することが明らかである。図 2 中、矢印は相対湿度の変化の方向を示す。本例において、表面粗さ計で測定した両薄膜の厚さは、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

[0 0 1 2]

図2でさらに興味深いことは、 $C_{16}EO_1$ oを使用して形成した薄膜が、湿度を90%RHから40%RHに下げる間にも高い伝導性を示すことである。この結果は、高湿度に暴された薄膜が、細孔中に水を保持し、湿度の変化に関係なく高い伝導性を示すことを示唆する。窒素吸着等温線を使用して、 $C_{16}EO_1$ oを使用して作製したサンプルを測定したところ、0.25分圧付近で小さいヒステリシスを示し、メソ細孔が存在することを示した（図3に挿入）。図3の挿入グラフ中で、白い正方形と黒い丸はそれぞれ吸着と脱着を示す。窒素吸着・脱着等温線は、NOVA-1000装置（Quantachrome）により77Kで測定した。

[0 0 1 3]

測定した細孔の表面積は $821\text{ m}^2/\text{g}$ 、容積は 0.42 ml/g である。BJH法を用いて測定した細孔の寸法分布を図3に示す。薄膜は直径 2.5 nm より小さい細孔で構成されていることに注目されたい。このような3次元メソ多孔質の、表面積が大きく、細孔の容積が大きいシリカ薄膜は、細孔中に大量の水を吸収する能力を有する。吸収した水の分子中、細孔表面の第一層の水分子は水酸基と強く水素結合しており、残りの水分子は細孔で液体の状態を形成している。薄膜中の水を、水酸基と水の存在に帰する $3700\sim3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外線吸収から測定したところ、90%RHの高湿度に曝された薄膜中の水分は、湿度を40%に下げた後も変化しないことがわかった。水の分子が小さい空間に閉じ込められると、水の特性が閉じ込められていない水の特性と異なることがわかる。これらの閉じ込められた水の運動は、小さい細孔の中に限定され、保持されるので、プロトンの伝導性が高度に維持される。この所見は実際の燃料電池に電解質膜として使用するのにきわめて重要である。それは、水の管理が簡単になり、したがってコストが著しく低下するためである。

10

【0014】

本発明に係るプロトン伝導性薄膜の基本組成は、 SiO_2 、または P_2O_5 と SiO_2 を含むガラス薄膜である。そこに、例えば ZrO_2 および/または TiO_2 などの酸化物を加えることができる。 P_2O_5 は、プロトン伝導度を高くするのに大きく貢献するが、化学耐久性に劣る。 ZrO_2 および TiO_2 はガラスの化学耐久性を向上させる働きがある。

20

【0015】

このガラス薄膜は、高いプロトン伝導性を得るために、膜中の細孔径の大きさと、その方向性を制御して作製される。具体的には、このガラス薄膜は、3次元的に規則性をもって配向した複数の細孔を有し、細孔径が 5 nm より小さく、膜厚が $100\sim10000\text{ nm}$ の範囲にある。このようなガラス薄膜の作製はゾルゲル法により行うことができる。本発明では、界面活性剤を含む所定の溶液を原料にして基板上に製膜し、界面活性剤の分子に応じた細孔特性（孔径とその方向性）の制御された薄膜を作製する。ガラス薄膜は製膜後、 $300\sim800^\circ\text{C}$ で加熱し界面活性剤を除去して作製されるので、耐熱性や化学安定性に優れたものであり、かつ高分子で指摘されている欠陥が全く無いものである。

【0016】

本発明は、例えば、原料に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ など金属アルコキシドや H_3POCl_3 、 H_3PO_4 のような塩化物や酸化物を用いることができる。これらは製膜に都合がよいように溶液として利用できるものであるが、これらに限定されるものでない。

30

【0017】

ガラス薄膜は、 SiO_2 、または P_2O_5 と SiO_2 を含有し、 ZrO_2 および/または TiO_2 などを加えることができるが、この場合の SiO_2 の含有量は 50% 以上であることが好ましい。それ以下の含有量では、ガラス薄膜は均一な構造を有することができず、化学耐久性や熱的安定性に優れたものにならない。 P_2O_5 はプロトン伝導性に大きく寄与するので含有することが望ましいが、 P_2O_5 の含有量は 30% より少ないと好ましい。これ以上含有量が多くなると、膜の耐久性に劣化がみられる。 ZrO_2 や TiO_2 などはプロトン伝導性の向上に寄与しないが、膜の耐久性を著しく改善する効果がある。

40

【0018】

このような溶液を用いて基板上に製膜したのち加熱すると、多孔質のガラス薄膜が得られる。この際、膜中に形成される細孔の大きさと、その方向性を制御するために、有機物を添加した溶液を調製し、それを原料にしてガラス薄膜を製造する。製造方法の一例を以下に示す。

【0019】

まず、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ など金属アルコキシドや H_3POCl_3 、 H_3PO_4 のような塩化物や酸化物を

50

原料にして、高プロトン伝導性薄膜作製用溶液を調製する。アルコールに上記原料を加え、水を入れて反応させる。例えば、エタノールに $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を入れ、攪拌しながら水あるいはエタノールと水の混合液を入れ攪拌する。これにより $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が加水分解し、シリカ構造類似の高分子構造が形成される。加水分解反応を促進するために、塩酸や硝酸などの酸を触媒にして、反応させると、短時間の間に反応が進む。その後、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などを加え、攪拌するとシリカ構造と反応し均一な溶液ができる。その後、さらに、 Ti などの金属イオンの金属アルコキシドを加えて溶液を作っていく。反応の際に、50℃程度に加熱すると、反応が短時間で終了できるが、必ずしも加熱する必要はない。その後、界面活性剤を加え、攪拌を続けることで、均一な薄膜作製用の溶液をえる。作製した溶液に基板を入れ、そこから引き上げることにより、または回転している基板上に溶液を滴下することにより、基板上にゲル状態の膜が付着する。その後、この膜を300～800℃で加熱し、界面活性剤を除去するとともにガラス転移させる。これにより、この膜はガラスになり、目的とする高プロトン伝導性薄膜が作製される。

10

【0020】

溶液濃度としては、最終的に得られるガラスである酸化物 (SiO_2 や P_2O_5 などに換算して) として、1から40%（質量%）にするとよい。溶液濃度がそれより高くなると、ゲル膜を得る途中、あるいは加熱時に膜に亀裂が入り目的とする膜が得られない。通常は、5～30%の溶液濃度で良好な薄膜が得られる。

20

【0021】

得られる薄膜の厚みは100から1000nmとすることが好ましい。それより薄くてもよいが、薄くなると細孔中への水の供給と保持管理が困難になる。それより厚くなると、伝導度に低下がみられるし、小型薄膜燃料電池としての利点が認められない。

30

【0022】

界面活性剤としては、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ （以下、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ と略記）や $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{70}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}$ などが利用できる。界面活性剤の役割は非常に重要である。界面活性剤は、細孔の大きさと、その方向性を決定し、最終的には、プロトン伝導度の大小に決定的な影響を与える。界面活性剤を加えないで調製した溶液を用いても、多孔質ガラス薄膜はできるがプロトン伝導度は低く燃料電池に応用できない。界面活性剤を用いることで、細孔の大きさを5nmより小さく、さらには3nmより小さくすることができる。このようにすることで、小さい孔中に吸着した水分子を細孔中に安定に閉じこめ、外部の湿度が低下しても、一度吸着した水は安定して、孔中に残留する。残留する水分子の量を多くすることで、プロトン伝導度を高くすることができます。

40

【0023】

このような界面活性剤を用いることで、細孔の開口部が膜に対して3次元的に開くように規則的に配向するようになることができる。それによって電極方向に高い伝導度が得られることになる。開口部が膜と水平方向にしか開いていない場合は、基板（膜）と平行な方向に伝導度が高くなるが、本発明が意図するような伝導度は得られず、燃料電池に応用できない。

40

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

50

【0025】

(実施例1)

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 347gに、水101g、エタノール68gおよび塩酸0.1gを混合したものを加え、1時間攪拌した。そして、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ を100g加えて1時間攪拌した後、さらに水16g加えて、1時間攪拌して、溶液とした。ここに基板（金属、セラミックスあるいはガラス板）を浸け、引き上げた後、室内に放置・乾燥させて、基板

上に膜物を付着させた。これを電気炉内に入れ、400°Cで加熱することにより、無色透明な膜が得られた。膜の厚みは~500nmで、非晶質であった。細孔の大きさとその分布を調べるために、窒素ガス吸着法により、ガス吸着等温線を求めたところ、図3の挿入グラフのようになった。この結果を用いて、細孔径とその割合を計算すると図3のようになる。細孔は2.5nmより小さいもののみであることがわかった。そのX線回折パターンを測定したところ、図1に示すパターン(a)のようになり、得られたピークの形状から、細孔の分布が3次元に規則的分布していることがわかった。

【0026】

(実施例2)

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 308gに、水100g、エタノール68g、塩酸0.1gを混合したものをお加え、1時間攪拌した。 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を22g加えた後、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ を100gお加えて1時間攪拌した後、さらに水16gお加えて、1時間攪拌して、溶液とした。この溶液から膜の作製は実施例1と同様であった。結果もほぼ同じである。

10

【0027】

(実施例3~7)

実施例2で、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を加えた後、 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ を加える前に、表1に示すように、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ または $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を加えて、溶液を作製した。結果は同じであった。

実施例1~7のガラス組成(モル%)および原料量(g)は、表1のとおりである。

20

【0028】

【表1】

ガラス組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
SiO_2 :	100	95	90	90	90	90	90
P_2O_5 :	0	5	10	5	5	7	7
ZrO_2 :	0	0	0	5	0	3	0
TiO_2 :	0	0	0	0	5	0	3
原料量							
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$:	347	308	274	279	288	277	282
$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$:	0	22	41	21	21	29	30
$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$:	0	0	0	28	0	17	0
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$:	0	0	0	0	22	0	13

30

【0029】

本実施例では、原料として、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ または $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を用いているが、これらに限定されものではなく、他にアルコキシドを利用できるし、酸化物や塩化物などを用いてもよい。

40

【0030】

このように作製した溶液を用いて、基板上に製膜する。方法としては、基板を溶液に浸け、引き上げることで、基板上に溶液が付着する。これを室内に放置しておくか、加熱することで、アルコールなどが揮発しゲル状の膜が形成される。または、回転している基板上に溶液を滴下することでも、均一性に優れた膜ができる。

【0031】

このようにして得た試料を、空気中で加熱する。温度は300から800°Cで加熱することで目的とするプロトン伝導性ガラス薄膜が製造できる。温度が300°Cより低いと、有機質分の揮発が十分でないので、目的の薄膜にならない。800°Cより高いと、細孔の消失がみられ、高い伝導度が得られない。

電気伝導度は、電極を付けた基板に、上記の方法で製膜し、その上に金電極を付け、一定

50

湿度雰囲気下に置き、交流インピーダンス法で、試料の抵抗を測定した。

【0032】

実施例1についての結果は、50℃の温度で、湿度40%のとき、抵抗は4.8MΩであった。湿度90%では抵抗は20Ωに低下した。その後、湿度を下げても、抵抗値がほとんど変化せず、湿度40%のときでも、抵抗は90Ωであった。測定した抵抗値から伝導度に変換して、湿度の関数で示すと、図2に示すグラフのようになり、高い伝導度を有したガラス薄膜であることがわかる。

【0033】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	10
膜厚(nm)	500	500	500	500	500	500	500	
50/90	20	0.5	0.1	5	1	0.8	0.8	
50/40	90	0.5	0.2	9	4	2.5	2.5	

【0034】

表2中で50/90および50/40はそれぞれ温度／湿度(%)を示す。各場合の抵抗を、50/90で測定し、その後50/40で測定した。表2より、湿度が90%から40%に低下しても、抵抗がそれほど大きくなっていない、すなわち伝導度がほとんど下がっていないことがわかる。

【0035】

(比較例1)

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 347gに、水101g、エタノール68g、塩酸0.1gを混合したものを加え、1時間攪拌した。水16g加えて、1時間攪拌して、溶液とし、製膜した。 $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ を加えない他は、実施例1と同じようにして作った。細孔径は、平均で4nmであった。X線回折パターンには図1のパターン(a)のようなピークがみられず、細孔の分布に方向性の無いことがわかった。抵抗が1MΩと高すぎ、目的とするものではない。

【0036】

(比較例2)

実施例1で $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ の替わりに $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ を用いて、溶液を作り、製膜した。得られた膜のX線回折パターンを測定したところ、図1に示すパターン(b)のようになり、得られたピークの形状から、細孔の分布が膜面に平行して分布していることがわかった。このような膜では、細孔の方向性は膜に垂直でなく平行しているので、伝導度が低く、目的とした膜にはならない。伝導度と湿度との関係は図2の白抜きの丸で示してあるように、伝導度は低いものであった。

【0037】

このように、リン酸およびシリカを含む非晶質薄膜で、高いプロトン伝導度を示す薄膜の作製が可能である。作製した薄膜は、周りの湿度を上げて水分を吸着させることで高いプロトン伝導性を示すものであるが、一旦、水を吸着した後には、その後、周りの湿度が低下しても、水が薄膜中に吸着されて留まるので、低湿度下でも、安定した燃料電池として利用できる。本発明に係るプロトン伝導性薄膜は、リン(P)、ケイ素(Si)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)、水素(H)などの金属イオンのうち、少なくともケイ素(Si)と水素を含むもの、またはケイ素(Si)、リン(P)と水素を含むものから構成することができる。この場合、膜中に形成される細孔径は5nmより小さく、または3nmより小さく、3次元的に規則性を有して配列される。薄膜の厚みには特別な制限はないが、その応用の利点性から100nmより厚く10000nmより薄いものである。これにより、室温から200℃程度の広い温度範囲で高プロトン伝導度を示す無機質薄膜を得ることができ、この高プロトン伝導性ガラス薄膜で、薄型超小型燃料電池を実現することができる。

20

20

30

40

50

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、小型燃料電池の電解質として好適なプロトン伝導性薄膜およびその製造方法を得ることができる。

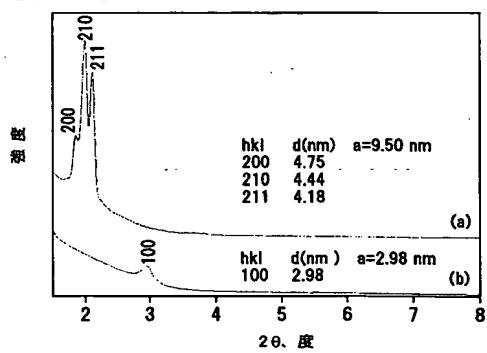
【図面の簡単な説明】

【図1】 $C_{16}EO_{10}$ およびCTABをテンプレートとして使用して作製し、400°Cで8時間加熱したシリカ薄膜のX線回折パターンを示すグラフである。

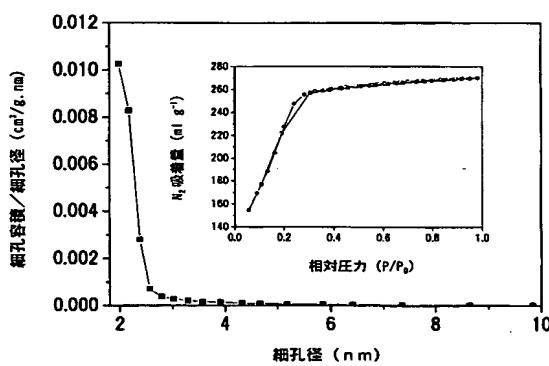
【図2】 $C_{16}EO_{10}$ およびCTABをテンプレートとして使用して作製し、50°Cで水蒸気に曝したシリカ薄膜の伝導性を示すグラフである。

【図3】 $C_{16}EO_{10}$ を使用して作製したシリカ皮膜のBJH法を用いて測定した細孔寸法の分布を示すグラフであり、挿入部は窒素吸着・脱着アイソサーモを示すグラフである。
10

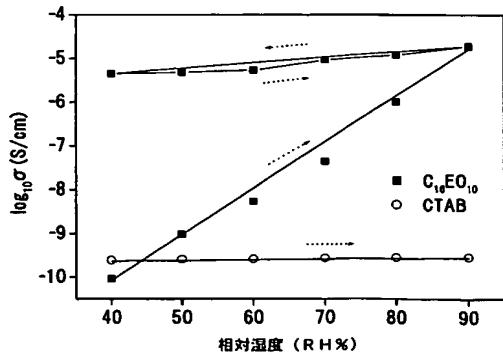
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 リ カイヒン

愛知県名古屋市昭和区御器所町35番地の4 名古屋工業大学国際交流会館 B101
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 BB08 CX04 EE12 HH03 HH04